

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78103

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 13/32		8516-4G		
H 0 1 B 3/00	Z	9059-5G		
// H 0 1 L 21/316	C	8518-4M		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-124432	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成3年(1991)4月30日	(72)発明者	秋山 善一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	木村 祥子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	藤村 格 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 厚膜無機酸化物

(57)【要約】

【目的】 基板上に膜厚1 μ m以上の結晶化あるいは配向した無機酸化物が形成されている厚膜無機酸化物及びその作成方法を提供すること。

【構成】 素子を形成する基板上に無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、その上層に膜厚1 μ m以上の無機酸化物が形成されていることを特徴とする厚膜無機酸化物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 素子を形成する基板上に無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、その上層に膜厚1 μ m以上の無機酸化物が形成されていることを特徴とする厚膜無機酸化物。

【請求項2】 厚膜無機酸化物はSol-Gel法により作成される請求項1記載の厚膜無機酸化物の作成方法。

【請求項3】 Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物は、無機酸化物と同じ組成を有する微粒子を、無機酸化物形成用部分加水分解ゾルに加えた後、焼成することを特徴とする請求項2記載の厚膜無機酸化物形成方法。

【請求項4】 部分加水分解ゾルに加えられる微粒子は、金属有機化合物の加水分解より形成されるものである請求項3記載の厚膜無機酸化物形成方法。

【請求項5】 Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物は、無機酸化物と同じ組成を有する微粒子を、無機酸化物形成用部分加水分解ゾルに加えた後、焼成することを特徴とし、この部分加水分解ゾルに加えられる微粒子は、その臨界表面張力が50dyn/cm以下で、その平均粒径が1 μ m以下のものである請求項2記載の厚膜無機複合酸化物形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子セラミックス及びオプトエレクトロセラミックスの分野において各種素子として有用な厚膜無機酸化物及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】無機酸化物は組成により多方面にわたる機能性を有しており、特に電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクス分野では、誘導性、圧電性、焦電性、透光性、電気光学効果を利用して多方面で実用化されている。例えば誘電性を利用したものは、低閾値駆動の不揮発性メモリFET素子として、圧電性を利用したものは超音波圧電素子やアクチュエーター素子に、焦電性を利用したものは赤外線センサ等に使用されている。また、透光性、及び電気光学効果を利用したものには、光導波路、光スイッチ、空間変調素子や画像メモリ等があり実用面の応用範囲は極めて広がっている。従来これらセラミックスの作製法としては、蒸着法、スパッタ法（特開昭63-307606）、MOCVD法（特開昭62-67175）等の製造方法により薄膜が作成されている。一方バルク体はホットプレス法により形成され、その原料パウダーは最近均一性の良いSol-Gel法で作成することがある。（特開昭63-35449）。薄膜のメリットは同一基板上に素子／電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスセラミックスを形成することができることである。しかし、前述の各種機

2

能を実現するためには、これらセラミックスの薄膜が1 μ m以上さらにアクチュエーター素子に应用する場合100 μ m以上の厚膜が要求され、これらの場合、蒸着法、スパッタ法、MOCVD法等の薄膜製造方法では無理である。またホットプレス法によるバルク体では基板上に素子を形成した後、形成する場合、その素子を破壊してしまうため同一基板上に素子／電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスセラミックスを形成する様な加工法ができない為、デバイスに制約を受けてしまう。

【0003】又、種々の機能を有する。これら無機酸化物及びその厚膜は、特性上、結晶化していなければならない場合、さらには配向してなければならない場合がある。例えば、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）等の圧電材料は、それが結晶化していることはもとより、C軸に配向することで特性を示す。一般にはセラミックス焼結体をポーリング処理することで、特性をだしている。このポーリングという分極処理は、200℃程の高温中、絶縁破壊に近い電界を与えて行われる。この時破壊されてしまうことも有り、工程数の増加と、歩留まりの低下が問題になっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板上に膜厚1 μ m以上の結晶化あるいは配向した無機酸化物が形成されている厚膜無機酸化物及びその作成方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は素子を形成する様な基板、即ち絶縁基板、Siウエハ等の単結晶基板上に無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、膜厚1 μ m以上の無機酸化物が形成されていることを特徴とする厚膜無機酸化物及びその製造方法である。

【0006】この厚膜無機酸化物は、電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスセラミックスの各種機能を実行するものである。その厚膜無機酸化物の製造方法は、金属有機化合物の加水分解、重縮合反応により無機酸化物を製造する所謂Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物の作成方法であり、さらに、Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物は、無機酸化物と同じ組成を有する微粒子を、無機酸化物形成用部分加水分解ゾルに加えた後、焼成することで厚膜無機酸化物が得られる。

【0007】Sol-Gel法とは金属アルコキシド等の金属有機化合物を溶液系で加水分解、重縮合させて金属－酸素－金属結合を成長させ、最終的に焼結することにより完成させる無機酸化物の作製方法である。Sol-Gel法の特徴は低基板温度で均一大面積な膜が得られることである。さらに溶液から製膜するため基板との密着性に優れる。具体的には基板上に最終的に得られる

(3)

3

複合酸化物に含まれている金属に相当する、金属有機化合物の混合溶液を塗布し、これら無機酸化物からなる厚膜を積層したあと焼結を行う。用いられる金属有機化合物としては、無機酸化物を構成する金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等のアルコキシドやアセテート化合物等があげられる。硝酸塩、しゅう酸塩、過塩素酸塩等の無機塩でも良い。これら化合物から無機酸化物を作製するには加水分解および重縮合反応を進める必要があるため塗布溶液中には水の添加が必要となる。添加量は系により異なる水の添加量が多すぎると反応が速く進むため得られる膜質が不均一となり易く、また反応速度の制御が難しい。水の添加量が少なすぎても反応のコントロールが難しく、適量がある。一般的には加水分解される結合数に対して等量モルから5倍等量モルが好ましい。さらに、加水分解溶媒を添加すると反応速度及び、反応形態の制御ができる。触媒としては一般の酸および塩基が用いられる。酸触媒は線状重合体を作りやすく、塩基性触媒は三次元重合体を作りやすいといわれているが、溶液全体の濃度やpHとの兼ね合いで一概にはいえない。本発明の場合、両者の中間的構造が望ましい。添加用溶媒としては、相溶性に優れたものが望ましい。さらにキレート剤等を添加しても良い。この様な溶液を塗布し、アニールすることで無機酸化物は、アモルファスから結晶化がおこる。焼結温度は材料により異なるが、通常金属酸化物粉末の焼成にかかる温度より低温で作製できる。デバイス構成によっては高温で反応または組成変化、構造変化するものが多いため、本方法を用いることにより使用可能性がひろがる。このような利点がある反面Sol-Gel法による作成例は1000Å程度のコーティング膜のみにしか見られなかった。その理由は、湿潤ゲルから乾燥ゲルに仮焼きする時、及び乾燥ゲルから焼結する時に体積の変化を伴うために厚膜化をした場合に亀裂を生じる場合があり、基板上の厚膜化を困難にしている。その亀裂防止法としては、湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときの体積変化は溶剤の毛管力によるひっぱり力より強固なゲル結合を形成させれば良く、従ってあらかじめ強固な化学結合からなるところの、微粒子を加えることにより改善できる。すなわち、湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときの亀裂の防止ができる。この場合、好ましくは湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときに生じる溶剤の毛管力によるひっぱり力を最小にすれば良い。この毛管力の大きさ ΔP は式(1)で示される。

【0008】

$$\Delta P = P_r = (2\gamma \cdot \cos \theta) / r \quad (1)$$

r : 毛管の半径

 γ : 表面張力 θ : 接触角

【0009】従って臨界表面張力が50 dyn/cm以下で、その平均粒径が1 μ m以下の微粒子を加えること

4

で、接触角を低下させ毛管力を減少させることができ、湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときの亀裂の防止ができる。さらに、乾燥ゲルから焼結する時の体積変化に対しても、加えた微粒子の体積変化が無い為、トータルの体積変化が減少し、亀裂の発生までには至らない。

【0010】この微粒子は無機酸化物と同じ組成を有するものが好ましい。部分加水分解ゾルに加えられところの微粒子は、その平均粒径が0.5 μ m以上であり、やはりSol-Gel法より作成したものである。(一般には、金属有機化合物を用いた、加水分解沈澱法と呼ばれる。)この手法で作成した場合、微粒子の履歴する熱により、粒径、空孔率、比表面積等が制御できる。部分加水分解ゾルと、これら微粒子の分散性は、Sol-Gel法により作成したものの方が非常に良い分散性を示した。それは、Sol-Gel法により、粒径分布の良い単分散粒子が得られ、かつ微粒子の熱履歴を500℃程度の焼結が進行する温度と同じほどでアニールを施し、従って空孔率の低い、かつ比表面積の大きな微粒子が調整できるからである。

【0011】本発明は、無機酸化物の厚膜を作成することのみならず、無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、その上に厚膜無機酸化物を配向させた状態形成するものであり、従って、ポーリング工程を省略し、かつ歩留まりを向上させるものである。

【0012】本発明で用いられる厚膜無機酸化物としては、一般にいわれる無機酸化物であり、特に限定されることは無く、例えば、 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , B_2O_3 等の所謂ニューガラスと呼ばれる絶縁性材料ほか、 BaTiO_3 , SrTiO_3 等の誘電性材料、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}$ 等の圧電性材料、 $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})_3\text{O}_4$, BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, SnO_2 , ZnO , MgCr_2O_4 - TiO_2 系等の半導電性材料、 β -アルミナ, ZrO_2 , In_2O_3 - SnO_2 等の導電性(またはイオン導電性)材料、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 等の超伝導性材料、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zn}, \text{Ti})\text{O}_3$, LiNbO_3 , LiTaO_3 等の偏光性材料、 $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{La})\text{Nb}_2\text{O}_6$, $(\text{Pb}, \text{K})\text{Nb}_2\text{O}_6$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ さらに $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{OFe}_2\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 等の磁性材料等の様な所謂、電子セラミックス、オプトエレクトロニクスセラミックスがあげられる。

【0013】また本発明による厚膜無機酸化物の膜厚は、その機能を実現するに必要な膜厚であり、材料、及びデバイスにより要求される膜厚は異なってくるが、共通して1 μ m以上500 μ m以下を示す。

【0014】本発明で用いる、無機酸化物の結晶化、及び配向を促進する中間層とは、例えば、作成すべき無機酸化物の配向面の格子定数に近い値を取る中間層であり、さらには、ガラス基板のようなアモルファス上に金

(4)

5

属などの蒸着膜を堆積させ、この金属種を選択することで、格子定数を合わせることで、Sol-Gel法での厚膜配向膜が得られる。これは、蒸着法により、金属配向薄膜を中間層にしたが、他にも、スパッタ法、CVD法でも作成可能であり、さらに金属以外の、例えば酸化亜鉛、ITO（透明導電膜）、 Al_2O_3 、 $SrTiO_3$ 膜の様な酸化物でも良い。以下、具体的に実施例をもって説明する。

【0015】

【実施例】2次元圧力センサにおける、圧電体PZTのセンサ部の構成を示す。このデバイスの構成図を図1に示す。ガラス基板上にポリシリコンTFE（薄膜トランジスタ）を構成し、応力に対して信号を与える、または駆動させる回路が構成されている。

【0016】薄膜トランジスタ駆動回路上に SiO_2 パシベーション膜を形成した後に、基板温度 $350^\circ C$ で、PtのEB蒸着を行う。（膜厚 1000Å ）この時Ptは下地基板がアモルファスであっても配向膜となる。この様にガラス基板上にポリシリコンTFEが構成されて、その上部に圧電体が組あわさる、いわゆるハイブリットデバイスを形成するには、ホットプレス法ではTFEが破壊されてしまい、かつスパッタ法などの真空製膜法では、応力を電気に変換するに必要な $100\mu m$ 程の厚膜を作成することはできない。そこで本発明のSol-Gel法により作成した。以下、簡略化のためTFE工程は省略し、 SiO_2 上でのPZT厚膜の作成をのべる。なお、本発明はその要旨を超えないかぎり、以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】 SiO_2 上にチタン 500Å 、白金 1000Å を蒸着した。ここに以下の組成の溶液をスピナーを用いて塗布した。

【0018】塗布液の組成は、酢酸鉛1モルに対してチタニウムテトライソプロポキシドを0.5モル、ジルコニウムテトラプロポキシドを0.5モルとなるように調整してメトキシエタノールに濃度が 0.5mol/l となるように溶解させ、ここに水を-OH基と等量、触媒として硝酸を 0.1mol/l を添加した。（ここで金

6

属有機化合物を $M(OR)_n$ と表わす。)添加速度を制御することにより、部分加水分解ゾルが得られる。この部分加水分解ゾルを塗布製膜するとき裂が生じてしまうので、本発明では、平均粒径 $1\mu m$ 以下のPZT微粒子を加えた。この微粒子は同様の金属有機化合物の混合溶液を調整し、加水分解沈澱法により調整したものである。この加水分解沈澱法により調整した微粒子は、最終熱履歴を焼結温度付近で処理（ $500^\circ C$ ）することで、粒径分布が良く、空孔率の低い、かつ比表面積が大きい微粒子となる。このような微粒子添加作用は、ゾルゲルにより形成された金属-酸素結合骨格を強化することである。その後、超音波振動子による分散を行った。粒径分布が良く、かつ比表面積が大きい為に、短時間の超音波処理でも十分に均一な部分加水分解ゾルとの混合溶液が得られた。これを塗布液として使用する。塗布方法は、スピコート法、ロールコート法、ディッピング法等の手法が有るが、ここではスピコート法により 2000rpm 、20秒の塗布を行った。塗布膜を室温から $120^\circ C$ まで30分かけて昇温し1時間のホールドをし、さらに $320^\circ C$ で1時間の乾燥後さらに20時間かけて $600^\circ C$ に昇温して、1時間ホールドすることによりPZT厚膜（膜厚 $50\mu m$ ）焼結体を作成した。

【0019】X線回析の結果、Pt中間層を採用した場合に強い配向性が得られた。

【0020】

【発明の効果】本発明により、素子を形成する基板上に、すなわちガラス基板、Siウエハ等の様な単結晶基板上に、厚膜無機酸化物を大面積に、均一かつ高い配向性膜の形成ができた。

【図面の簡単な説明】

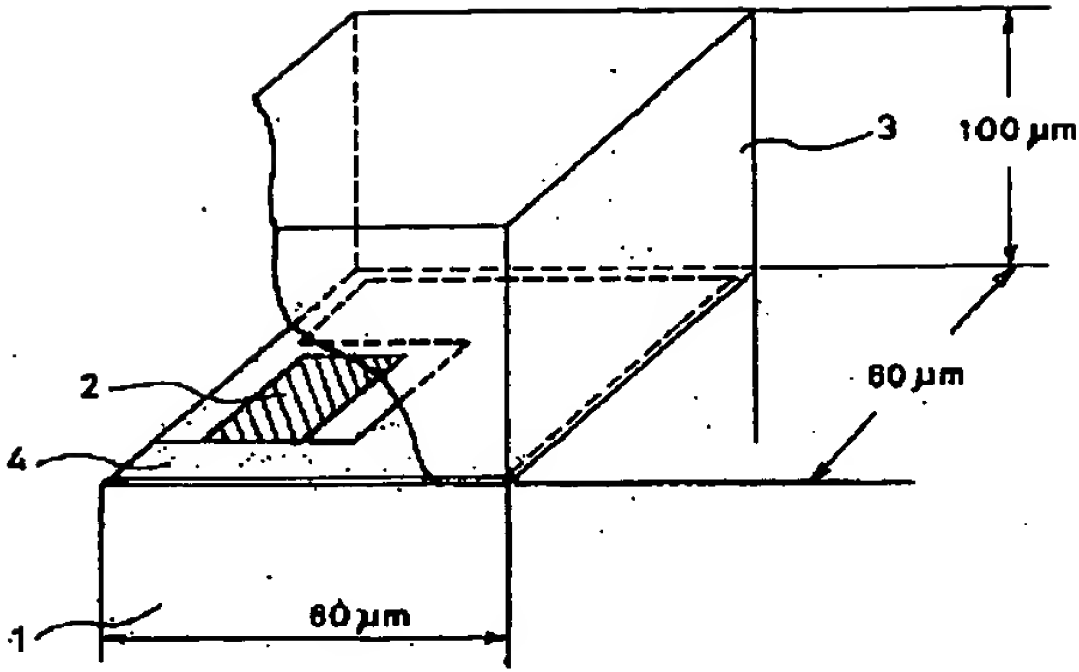
【図1】2次元圧力センサの構成図

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 駆動用TFE回路
- 3 応力/電気変換素子
- 4 電極

(5)

【図 1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-078103

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

(51)Int.Cl.

C01B 13/32

H01B 3/00

// H01L 21/316

(21)Application number : 03-124432

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1991

(72)Inventor : AKIYAMA ZENICHI
KIMURA SACHIKO
FUJIMURA ITARU

(54) THICK FILM INORGANIC OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the orientation of an inorganic oxide film by installing one or more intermediate layers for accelerating the crystallization and orientation of the inorganic oxide on a substrate for forming an element and subsequently forming an inorganic oxide film with a specific thickness on the intermediate layer.

CONSTITUTION: An intermediate film of a metal such as Pt is formed on a glass substrate by an EB vacuum deposition method. A coating solution is coated on the intermediate film by spin coating method, etc., followed by thermally drying the coated solution and baking the dried product at a prescribed temperature to obtain the thick film of an inorganic oxide such as PZT having a film thickness of 1-500 μ m and a high orientation rate. The coating solution is produced by dissolving a metal salt such as lead acetate and a metal alkoxide such as titanium tetraisopropoxide or zirconium tetrapropoxide in a prescribed weight ratio, mixing the solution with water in an amount equivalent or more to the alkoxy groups and a catalyst such as nitric acid, further mixing the produced partially hydrolyzed gel with the PZT fine particles which are produced by a sol-gel method and which have a critical surface tension of ≤ 50 dyn/cm and an average particle diameter of $\leq 1 \mu$ m, and subsequently dispersing the fine particles with an ultrasonic vibrator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thick-film inorganic oxide characterized by preparing at least one or more layers of interlayers who promote crystallization of an inorganic oxide, and orientation-ization on the substrate which forms a component, and forming the inorganic oxide of 1 micrometers or more of thickness in the upper layer.

[Claim 2] A thick-film inorganic oxide is the creation approach of the thick-film inorganic oxide according to claim 1 created by the Sol-Gel method.

[Claim 3] The thick-film inorganic oxide created by the Sol-Gel method is the thick-film inorganic oxide formation approach according to claim 2 characterized by calcinating it after adding the particle which has the same presentation as an inorganic oxide to the partial hydrolysis sol for inorganic oxide formation.

[Claim 4] The particle added to a partial hydrolysis sol is the thick-film inorganic oxide formation approach according to claim 3 which is what is formed from hydrolysis of an organic metal compound.

[Claim 5] The particle which is characterized by calcinating it after the thick-film inorganic oxide created by the Sol-Gel method adds the particle which has the same presentation as an inorganic oxide to the partial hydrolysis sol for inorganic oxide formation, and is added to this partial hydrolysis sol is the thick-film inorganic multiple oxide formation approach according to claim 2 that that critical surface tension is 50 or less dyn/cm, and that mean particle diameter is a thing 1 micrometer or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a thick-film inorganic oxide useful as various components, and its formation approach in the field of electronic ceramics and OPITO electroceramics.

[0002]

[Description of the Prior Art] The inorganic oxide has the functionality covered in many fields with a presentation, especially, in electronic ceramics and the field of optoelectronics, using inductivity, piezoelectric, pyroelectricity, translucency, and the electro-optical effect, is various and is put in practical use. For example, that by which that for which the thing using a dielectric used piezoelectric as a nonvolatile memory FET component of a low threshold drive used pyroelectricity for the ultrasonic piezoelectric device or the actuator component is used for the infrared sensor etc. Moreover, optical waveguide, an optical switch, a space modulation element, an image memory, etc. are one of translucency and the things using the electro-optical effect, and the application range of a practical use side is very large at them. the former — as the method of producing these ceramics — vacuum deposition, a spatter (JP,63-307606,A), and MOCVD — the thin film is created by the manufacture approaches, such as law (JP,62-67175,A). on the other hand, a bulk object is formed by hot pressing — having — the raw material powder — Sol-Gel with homogeneity sufficient recently — it may create by law (JP,63-35449,A). The merit of a thin film is being able to form a component / electronic ceramics, and the optoelectronics ceramics on the same substrate. however, in order to realize the various above-mentioned functions, when the thin film of these ceramics applies 1 micrometers or more to an actuator component further, a thick film 100 micrometers or more requires — having — these cases — vacuum deposition, a spatter, and MOCVD — by the thin-film-fabrication approaches, such as law, it is impossible. Moreover, with the bulk object by hot pressing, since the component is destroyed and the processing method which forms a component / electronic ceramics, and the optoelectronics ceramics on the same substrate cannot be done when forming after forming a component on a substrate, constraint will be received in a device.

[0003] Moreover, it has various functions. On a property, when it must be crystallizing, orientation of these inorganic oxides and its thick film may have to be carried out further. For example, it shows a property by carrying out orientation that it is crystallizing piezoelectric material, such as PZT (titanic-acid lead zirconate), to C shaft from the first. It is carrying out polling processing of the ceramic sintered compact generally, and the property is taken out. Polarization processing called this polling is performed by giving the electric field near dielectric breakdown among an about 200-degree C elevated temperature. It will sometimes be destroyed at this time and the increment in a routing counter and the fall of the yield have been a problem.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the thick-film inorganic oxide with which crystallization or the inorganic oxide which carried out orientation of 1 micrometers or more of thickness is formed on the substrate, and its creation approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This inventions are the thick-film inorganic oxide characterized by preparing at least one or more layers of interlayers who promote crystallization of an inorganic oxide, and orientation-ization, and forming the inorganic oxide of 1 micrometers or more of thickness on single crystal substrates, such as a substrate which forms a component, i.e., an insulating substrate, and Si wafer, and its manufacture approach.

[0006] This thick-film inorganic oxide performs the various functions of electronic ceramics and the optoelectronics ceramics. the so-called Sol-Gel to which the manufacture approach of the thick-film inorganic oxide manufactures an inorganic oxide by hydrolysis of an organic metal compound, and the polycondensation reaction -- the creation approach of the thick-film inorganic oxide created by law -- it is -- further -- Sol-Gel -- a thick-film inorganic oxide is obtained by calcinating it, after the thick-film inorganic oxide created by law adds the particle which has the same presentation as an inorganic oxide to the partial hydrolysis sol for inorganic oxide formation.

[0007] The Sol-Gel method is the production approach of an inorganic oxide of completing organic metal compounds, such as a metal alkoxide, by the solution system hydrolysis and by carrying out a polycondensation, growing up metal-oxygen-metallic bond, and finally sintering. The description of the Sol-Gel method is that the large area uniformly film is obtained at low substrate temperature. In order to produce a film from a solution furthermore, it excels in adhesion with a substrate. The mixed solution of an organic metal compound equivalent to the metal contained in the multiple oxide specifically obtained finally on a substrate is applied, and it sinters, after carrying out the laminating of the thick film which consists of these inorganic oxides. As an organic metal compound used, alkoxides, acetate compounds, etc. which constitute an inorganic oxide, such as a metaled methoxide, ethoxide, propoxide, and butoxide, are raised. The mineral salt of a nitrate, an oxalate, a perchlorate, etc. is sufficient. Since it is necessary to advance hydrolysis and a polycondensation reaction for producing an inorganic oxide from these compounds, in a spreading solution, addition of water is needed. An addition tends to become uneven [the membraneous quality obtained in order that a reaction may progress quickly, if there are too many additions of the water which changes with systems], and control of a reaction rate is difficult for it. Even if there are too few additions of water, control of a reaction is difficult, and there is optimum dose. A 5 time equivalent mol is desirable from an equivalent mol to the number of association generally hydrolyzed. Furthermore, if a hydrolysis solvent is added, control of a reaction rate and a reaction gestalt can be performed. An acid and a base general as a catalyst are used. Although it is said that an acid catalyst tends to make a linear polymer and a basic catalyst tends to make Motoshige Mitsugi coalesce, it can crawl generally neither on the concentration of the whole solution, nor balance with pH. In the case of this invention, both in-between structure is desirable. As a solvent for addition, the thing excellent in compatibility is desirable. Furthermore, a chelating agent etc. may be added. By applying and annealing such a solution, since an inorganic oxide is amorphous, crystallization starts it. Although sintering temperature changes with ingredients, it is producible at low temperature from the temperature concerning baking of the usual metallic-oxide powder. At an elevated temperature, since there is much what reacts or presentation-changes and changes structurally depending on a device configuration, usability spreads by using this approach. While there was such an advantage, the example of creation by the Sol-Gel method was looked at by only the about 1000A coating film. When carrying out temporary baking from humid gel at desiccation gel, and when sintering from desiccation gel, in order to be accompanied by change of the volume, when thick-film-ization is carried out, the reason may produce a crack and makes thick-film-ization on a substrate difficult. As the crack preventing method, the volume change when changing to desiccation gel from humid gel can improve by adding the particle by the capillary force of a solvent which consists of a firm chemical bond beforehand that what is necessary is to pull and just to make gel association firmer than the force form therefore. That is, prevention of the crack when changing to desiccation gel from humid gel can be performed. In this case, what is necessary is to be based on the capillary force of the solvent produced when changing to desiccation gel from humid gel preferably, to pull, and just to make the force into min. Magnitude ΔP of this capillary force is shown by the formula (1).

[0008]

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (1)$$

r: Radius gamma: surface tension theta of a capillary tube : contact angle [0009] Therefore, by 50 or less dyn/cm, critical surface tension can reduce a contact angle, and can decrease capillary force by the mean particle diameter adding a particle 1 micrometer or less, and prevention of the crack when changing to desiccation gel from humid gel can be performed. Furthermore, in order that there may be no volume change of the added particle also to the volume change when sintering from desiccation gel, a total volume change decreases and it does not result by crack initiation.

[0010] As for this particle, what has the same presentation as an inorganic oxide is desirable. the particle added to a partial hydrolysis sol — the mean particle diameter — 0.5 micrometers or more — it is — too — Sol-Gel — it creates from law. (Generally it is called the hydrolysis precipitation method using an organic metal compound.) When it creates by this technique, particle size, a void content, specific surface area, etc. can be controlled by the heat in which a particle carries out hysteresis. a partial hydrolysis sol and the dispersibility of these particles — Sol-Gel — although created by law, the direction showed very good dispersibility. That is because annealing is given to the same forge fire as the temperature to which the good monodisperse particle of particle size distribution is obtained by the Sol-Gel method, and sintering of about 500 degrees C advances the heat history of a particle, therefore a particle with a big specific surface area can be adjusted low [a void content].

[0011] This invention prepares at least one or more layers of interlayers who promote crystallization of not only creating the thick film of an inorganic oxide but an inorganic oxide, and orientation-ization, condition formation is carried out, and it skips [to which orientation of the thick-film inorganic oxide was carried out on it] a polling process, therefore raises the yield.

[0012] As a thick-film inorganic oxide used by this invention Are the inorganic oxide generally said and it is not limited especially. For example, others [ingredient / which is called the so-called new glass of SiO₂ aluminum 2O₃, Na₂O, and B-2O₃ grade / insulating], Piezoelectric ingredients, such as a dielectric ingredient of BaTiO₃ and SrTiO₃ grade, and Pb(Zr, Ti) O, Half-conductivity ingredients, such as 3O₄, BaTiO₃, TiO (Ba, Sr)₃, SnO₂ and ZnO, and MgCr₂O₄-TiO₂ system, (Mn, nickel, Fe, Co) beta-alumina, ZrO₂, the conductive (or ion conductivity) ingredient of In₂ O-SnO₂ grade, Superconductivity ingredients, such as YBa₂Cu₃O₇-delta, O (Zn (Pb, La), Ti)₃ and LiNbO₃, the polarizability ingredient of LiTaO₃ grade, (Pb, Ba, La) The so-called electronic ceramics, such as a magnetic material of OFe (Mn, Zn) 2O₃ and BaFe₁₂O₁₉ grade, and the optoelectronics ceramics are raised to Nb 2O₆, Nb(Pb, K)2O₆, and Nb(Sr, Ba)2O₆ pan.

[0013] Moreover, although the thickness of the thick-film inorganic oxide by this invention is thickness required to realize the function and an ingredient differs from the thickness demanded by the device, 1 micrometers or more 500 micrometers or less are shown in common.

[0014] the interlayer who promotes crystallization of an inorganic oxide used by this invention, and orientation — for example, the thing for which it is the interlayer who takes the value near the lattice constant of the orientation side of the inorganic oxide which should be created, and is making vacuum evaporation no film, such as a metal, deposit on [still like a glass substrate] amorphous, and choosing this metal kind, and a lattice constant is doubled — it is — Sol-Gel — the thick-film orientation film in law is obtained. With vacuum deposition, although this made the metal orientation thin film the interlayer, otherwise, it can be created with a spatter and a CVD method, and an oxide still like ITO(s) (transparence electric conduction film) and aluminum 2O₃ other than a metal (for example, a zinc oxide), and SrTiO₃ film is sufficient as it. Hereafter, it explains with an example concretely.

[0015]

[Example] The configuration of the sensor section of a piezo electric crystal PZT in a two-dimensional pressure sensor is shown. The block diagram of this device is shown in drawing 1 . Poly-Si TFT (thin film transistor) is constituted on a glass substrate, and the circuit which makes a signal give or drive to stress is constituted.

[0016] After forming SiO₂ passivation membrane on a thin film transistor drive circuit, EB vacuum

evaporation of Pt is performed at the substrate temperature of 350 degrees C. (1000A of thickness) At this time, even if the substrate of Pt is amorphous, it serves as orientation film. Thus, in order to constitute poly-Si TFT on a glass substrate and for a piezo electric crystal to form group bubble **** and the so-called high Brit device in that upper part, TFT will be destroyed in hot pressing and an about 100-micrometer thick film required to change stress into the electrical and electric equipment cannot be created by the vacuum producing-film methods, such as a spatter. Then, it created by the Sol-Gel method of this invention. Hereafter, for simplification, a TFT process is skipped and describes creation of the PZT thick film on SiO₂. In addition, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded.

[0017] Titanium 500A and 1000A of platinum were vapor-deposited on SiO₂. The solution of the following presentations was applied here using the spinner.

[0018] To one mol of lead acetate, the presentation of coating liquid adjusted titanium tetra-isopropoxide so that it might become 0.5 mols about 0.5 mols and zirconium tetra-propoxide, and it was made to dissolve so that concentration may become methoxy ethanol with 0.5 mol/l, and it added [water] 0.1 mol/l for the nitric acid as -OR radical, and equivalence and a catalyst here. (An organic metal compound is expressed as M(OR) n here.) A partial hydrolysis sol is obtained by controlling an addition rate. Since the crack arose when spreading film production of this partial hydrolysis sol was carried out, in this invention, the PZT particle with a mean particle diameter of 1 micrometer or less was added. This particle adjusts the mixed solution of the same organic metal compound, and adjusts it with a hydrolysis precipitation method. The particle adjusted with this hydrolysis precipitation method is processing the last heat history near sintering temperature (500 degrees C), in particle size distribution, is good and turns into a particle with a large specific surface area low [a void content]. Such a particle addition operation is strengthening the metal-oxygen joint frame formed of sol-gel. Then, distribution by the ultrasonic vibrator was performed. Since specific surface area was large, the mixed solution with a partial hydrolysis sol also with short-time sonication uniform enough was obtained with sufficient particle size distribution. This is used as coating liquid. Although the method of application had technique, such as a spin coat method, the roll coat method, and a dipping method, it performed 2000rpm and spreading for 20 seconds with the spin coat method here. The temperature up of the spreading film was carried out over 30 minutes from a room temperature to 120 degrees C, the hold of 1 hour was carried out, the temperature up was carried out to 600 degrees C over 20 more hours after desiccation of 1 hour at 320 more degrees C, and the PZT thick-film (50 micrometers of thickness) sintered compact was created by holding for 1 hour.

[0019] As a result of X-ray diffraction, when Pt interlayer was employed, the strong stacking tendency was acquired.

[0020]

[Effect of the Invention] By this invention, the thick-film inorganic oxide was made in the large area by formation of homogeneity and the high stacking tendency film on the substrate, i.e., single crystal substrates, such as a glass substrate and Si wafer, which forms a component.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The block diagram of a two-dimensional pressure sensor

[Description of Notations]

1 Glass Substrate

2 TFT Circuit for Drive

3 Stress / Electric Sensing Element

4 Electrode

[Translation done.]